

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-245833

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/3415	K B G		C 0 8 K 5/3415	K B G
5/14	K A V		5/14	K A V
C 0 8 L 9/00	L B K		C 0 8 L 9/00	L B K
33/06	L H X		33/06	L H X
35/00	L J W		35/00	L J W
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-4349

(22) 出願日 平成8年(1996)1月12日

(31) 優先権主張番号 特願平7-4118

(32) 優先日 平7(1995)1月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 吉田 達弘

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 多田 昌弘

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 郷 義幸

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 速硬化性であり、かつ耐熱性、接着性、低吸水性に優れた熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 マレイミド基を2個以上含むマレイミド誘導体（成分A）および硬化促進剤として有機過酸化物（成分B）とを必須成分として含有し、これにエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソpreneゴム、アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の樹脂（成分C）を配合してなる熱硬化性樹脂組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マレイミド基を2個以上含むマレイミド誘導体（成分A）および硬化促進剤として有機過酸化物（成分B）とを必須成分として含有し、これにエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム、アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の樹脂（成分C）を配合してなる熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の成分A100重量部に対して、成分Bを0.5～8重量部、成分Cを20～200重量部を配合してなる請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、速硬化性でかつ耐熱性、接着性、低吸水性に優れた熱硬化性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、高耐熱性熱硬化性樹脂としては、ビスマレイミド樹脂などがよく知られているが、耐熱性に優れている反面、吸水率が大きい、接着性が十分ではないという欠点を有している。一方、エポキシ樹脂、フェノール樹脂は接着性に優れるが、耐熱性が十分ではないという欠点を有している。これらの樹脂組成物は接着剤、プリント配線板、封止材料などに広く用いられているが、熱硬化性樹脂であるが故に、このような熱硬化性樹脂の硬化条件が100～200℃/1～6時間程度であり、生産性が劣る欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的とするところは、速硬化性であり、かつ耐熱性、接着性、低吸水性に優れた熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、マレイミド基を2個以上含むマレイミド誘導体（成分A）および硬化剤として有機過酸化物（成分B）とを必須成分として含有し、これにエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム、アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の樹脂（成分C）を配合してなる熱硬化性樹脂組成物であり、それぞれの重量比は、成分A100重量部に対して、成分Bを0.5～8重量部、成分Cを20～200重量部を配合してなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物である。

【0005】 本発明で用いられるマレイミド誘導体としては、分子中にマレイミド基を少なくとも2個以上含有

2

するもので、例えば、1-メチル-2,4-ビスマレイミドベンゼン、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-m-トリレンビスマレイミド、N, N'-4,4'-ビフェニレンビスマレイミド、N, N'-4,4'-[3,3'-ジメチル-ビフェニレン]ビスマレイミド、N, N'-4,4'-[3,3'-ジメチルジフェニルメタン]ビスマレイミド、N, N'-4,4'-[3,3'-ジエチルジフェニルメタン]ビスマレイミド、N, N'-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N'-4,4'-ジフェニルプロパンビスマレイミド、N, N'-4,4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N, N'-3,3'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、N, N'-4,4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-t-ブチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-s-ブチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、1,1-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]デカン、1,1-ビス[2-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)-5-t-ブチルフェニル]-2-メチルプロパン、4,4'-シクロヘキシリデン-ビス[1-(4-マレイミドフェノキシ)-2-(1,1-ジメチルエチル)ベンゼン]、4,4'-メチレン-ビス[1-(4-マレイミドフェノキシ)-2,6-ビス(1,1-ジメチルエチル)ベンゼン]、4,4'-メチレン-ビス[1-(4-マレイミドフェノキシ)-2,6-ジ-s-ブチルベンゼン]、4,4'-シクロヘキシリデン-ビス[1-(4-マレイミドフェノキシ)-2-シクロヘキシルベンゼン]、4,4'-メチレン-ビス[1-(マレイミドフェノキシ)-2-ノニルベンゼン]、4,4'-(1-メチルエチリデン)-ビス[1-(マレイミドフェノキシ)-2,6-ビス(1,1-ジメチルエチル)ベンゼン]、4,4'-(2-エチルヘキシリデン)-ビス[1-(マレイミドフェノキシ)-ベンゼン]、4,4'-(1-メチルヘプチリデン)-ビス[1-(マレイミドフェノキシ)-ベンゼン]、4,4'-シクロヘキシリデン-ビス[1-(マレイミドフェノキシ)-3-メチルベンゼン]、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[3,5-ジメチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3,5-ジメチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロ

パン、2, 2-ビス〔3-エチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔3-エチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ビス〔3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メタン、ビス〔3, 5-ジメチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メタン、ビス〔3-エチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メタン、3, 8-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕トリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,6}〕デカン、4, 8-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕トリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,6}〕デカン、3, 9-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕トリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,6}〕デカン、4, 9-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕トリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,6}〕デカン、1, 8-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メンタン、1, 8-ビス〔3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メンタン、1, 8-ビス〔3, 5-ジメチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メンタンなどを挙げることができる。これらを単独、あるいは併用して使用することができる。

【0006】本発明で用いられる有機過酸化物としては、例えば、*t*-ブチルキシルパーオキサイド、ジキシルパーオキサイド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3などが好適に挙げられる。AIBN、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、アセチルパーオキサイドなどは分解温度が低く、保存安定性、硬化物性に劣り好ましくない。有機過酸化物の添加量は、成分Aマレイミド誘導体100重量部に対して0.5~8重量部用いることが好ましい。0.5重量部より少ないと短時間で硬化が完了せず硬化物が不均一となり好ましくない。8重量部を越えて用いると硬化時に発泡したり、分解せずに残留した有機過酸化物により硬化物性が低下する。

【0007】本発明で用いられる樹脂成分Cとしては、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム、アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の樹脂を配合することが好ましい。その量比については、成分

Aマレイミド誘導体100重量部に対して、20~200重量部であることが好ましい。20重量部より少ないと硬化物の接着性、靱性が低下し、吸水率も若干高くなってしまふ。200重量部を越えるとマレイミドの硬化物性が十分に発現せず好ましくない。本発明の樹脂組成物は、フェノール樹脂、シアネート樹脂などを併用することが可能である。

【0008】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、後硬化の時間が短くても耐熱性を発現することが可能であり、かつ接着性、低吸水性に優れているので、銅箔用接着剤、プリント配線板材料、封止材料などに有用である。以下実施例により本発明を詳細に説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。

【0009】

【実施例】

(実施例1) 表1の配合に従って、メチルエチルケトン(MEK) 500gに成分CとしてビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828、油化シェルエポキシ(株)製) 100gを添加し均一に溶解した後、2, 2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン(MB8000、三菱油化(株)製) 100g、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン(PBP、日本油脂(株)製) 2gを加え攪拌し、樹脂組成物溶液を得た。この樹脂溶液を35 μ m電解銅箔の黒処理をしていない金属光沢に塗布し、40℃/15分、80℃/15分乾燥し、溶剤であるMEKを揮発させた。乾燥後の塗布した樹脂には発泡は見られなかった。この銅箔をフェノール樹脂積層板上へヒートブロックを有する熱プレスで圧着して試験片を作成した。接着条件は120℃/1秒、圧力は4kg/cm²であった。この試験片を200℃/90秒間熱板上で硬化させ、180度ピール強度を測定した。強度は1.52kgf/cmであり、銅に対して優れた接着力を示した。破断面は樹脂層が凝集破壊し、発泡は全く見られなかった。樹脂組成物の硬化後の物性値は、フィルム状試験片を用いて測定した。樹脂組成物溶液をポリエステルフィルム(ダイアホイル、三菱レーヨン(株)製)に塗布、銅箔試験片と同様にして乾燥し、フィルム状試験片を得た。熱分解開始温度はTG/DTA測定(昇温速度10℃/min、空気下)、吸水率はJISK7209(D-24hr/23℃)により求めた。結果を表1に示した。

【0010】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
配 合	成分 A	MB8000	MB8000	MB3000 ^{(*)1}	MB3000
	配合量 (g)	100	100	100	100
	成分 B	PBP	PBP	DCP ^{(*)2}	PBP
	配合量 (g)	2	2	5	1
	成分 C	エポト828	PNR-1H ^{(*)3}	バイマック G ^{(*)4}	ニボラン2301 ^{(*)5}
	配合量 (g)	100	70	150	50
硬化温度 (°C)		200	200	200	200
硬化時間 (秒)		90	90	90	120
銅180度 ピール強度 (kgf/cm)		1.52	1.80	1.07	1.33
熱分解開始温度 (°C)		357	329	363	315
吸水率 (%)		1.18	1.03	1.14	1.22

(*)1 三菱油化(株)製、N,N'-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド

(*)2 ジクミルパーオキシサイド、日本油脂(株)製

(*)3 アクリロニトリル-ブタジエンゴム、日本合成ゴム(株)製

(*)4 エチレン-アクリルゴム、デュポン(株)製

(*)5 ポリウレタン樹脂、日本ポリウレタン工業(株)製

【0011】(実施例 2~4) 実施例 1 と同様にして表 1 に示す配合にて樹脂組成物溶液を調整し、評価結果を得た。

【0012】(比較例 1~3) 表 2 の配合に従って、実施例 1 と同様にて試験片を作成した。

【0013】

【表 2】

表 2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
配 合	成分 A	MB8000	MB8000	—
	配合量 (g)	100	100	—
	成分 B	PBP	—	PBP
	配合量 (g)	2	—	2
	成分 C	エポト828	PNR-1H	PNR-1H
	配合量 (g)	100	70	70
硬化温度 (°C)		—	200	200
硬化時間 (秒)		—	90	90
銅180度 ピール強度 (kgf/cm)		1.29	0.30	~0
熱分解開始温度 (°C)		214	244	170
吸水率 (%)		1.82	1.10	2.10

【0014】表 2 の結果から、たとえ短時間であっても硬化の工程が無いと、熱分解開始温度は低下し、吸水率は高くなっている。また成分 A、B、C のうち、いずれかの成分が欠けても期待する物性は発現しないことがわかる。以上の実施例から本発明により、短時間の硬化でも実用に耐え得る接着性、耐熱性、低吸水性に優れている熱硬化性樹脂組成物を得られることが示される。

【0015】

【発明の効果】本発明による熱硬化性樹脂組成物は、短時間の硬化でも耐熱性、接着性、低吸水性に優れているので、例えば接着剤、プリント配線板材料、封止材料などに有利に用いることができる。また連続作業性を図ることが可能となり、生産性の向上を期待することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08L 67/00
101/00

識別記号 庁内整理番号

F I

C08L 67/00
101/00

技術表示箇所